

# PRV

PATENT- OCH REGISTRERINGSVERKET  
Patentavdelningen

09 OCT 2004  
PCT/SE 0 3 / 0 0 5 5 6

## Intyg Certificate

Härmed intygas att bifogade kopior överensstämmer med de handlingar som ursprungligen ingivits till Patent- och registreringsverket i nedannämnda ansökan.

This is to certify that the annexed is a true copy of the documents as originally filed with the Patent- and Registration Office in connection with the following patent application.

(71) Sökande Sandvik AB, Sandviken SE  
Applicant (s)

(21) Patentansökningsnummer 0201042-9  
Patent application number

(86) Ingivningsdatum 2002-04-05  
Date of filing

REC'D 24 APR 2003

WIPO

PCT

Stockholm, 2003-04-08

För Patent- och registreringsverket  
For the Patent- and Registration Office

Görel Gustafsson

Avgift  
Fee

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

PATENT- OCH  
REGISTRERINGSVERKET  
SWEDEN

Postadress/Adress  
Box 5055  
S-102 42 STOCKHOLM

Telefon/Phone  
+46 8 782 25 00  
Vx 08-782 25 00

Telex  
17978  
PATOREG S

Telefax  
+46 8 666 02 86  
08-666 02 86

BEST AVAILABLE COPY

Tillverkningsförfarande för ett värmeelement av molybdensilicidtyp, jämte ett värmeelement.

Föreliggande uppfinning hänför sig till ett förfarande för  
5 tillverkning av ett värmeelement av molybdensilicidtyp jämte  
ett värmeelement.

I de svenska patenten nr 0003512-1 och 0004329-9 beskrives  
elektriska motståndselement av molybdensilicidtyp. Enligt  
10 patentet 0003512-1 innehåller värmeelementets motståndsmate-  
rial  $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ , där detta material bringas innehålla alumi-  
nium i tillräcklig grad för att pestbildning väsentligen  
förhindras.

15 Det har nämligen visat sig att när ett sådant material opere-  
ras vid ett temperaturintervall av 400 -600 °C bildas ingen  
eller endast mycket liten mängd pest. Pest bildas genom att  
 $\text{MoSi}_2$  och  $\text{O}_2$  bildar  $\text{MoO}_3$ .

20 Att pestbildningen kraftigt minskar eller försvinner beror på  
att  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bildas på elementets yta.

Enligt en föredragen utföringsform bringas x ligga i inter-  
vallet 0.2 - 0.6.

25

Det andra patentet nr 0004329-9 avser ett förfarande för att  
öka livslängden för värmeelement väsentligen bestående av  
molybdendisilicid samt legeringar av detta grundmaterial, där  
elementet opererar vid en hög temperatur.

30

Enligt patentet bringas värmeelementet att innehålla alumini-  
um i tillräcklig grad för att ett stabilt, långsamt växande

skikt av aluminiumoxid ska upprätthållas på värmeelementets yta.

Enligt ett föredraget utförande bringas värmeelementets material innehålla  $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ , där  $x$  ligger i intervallet 0.2 - 0.6.

Ett material av molybdensilicidtyp med aluminium har visat sig uppvisa förbättrade korrosionsegenskaper både vid låg och hög temperatur.

Vid tillverkning av dylika material blandas ofta  $\text{MoSi}_2$  pulver med oxidiska råmaterial såsom aluminosilikater. När råmaterialet bentonitlera används erhålls en relativt låg smältpunkt som bidrar till s.k. smältfassintring resulterande i tät material innehållande  $\text{MoSi}_2$  samt en andel om 15 - 20 vol% aluminiumsilikat.

Bentonitlera har olika sammansättningar. Vissa bentoniter innehåller 60 vikts%  $\text{SiO}_2$  och vissa innehåller drygt 70 vikts%  $\text{SiO}_2$ . Innehållet av  $\text{Al}_2\text{O}_3$  varierar men ligger normalt mellan 13 - 20 vikts%. Smältpunkten varierar mellan omkring 1200 - 1400 °C.

Bentonitlera innehållande huvudsakligen  $\text{SiO}_2$  kan användas vid tillverkning av värmeelement innehållande  $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ . Vid sintring med en Al - legerad silicid sker härvid en kemisk utbytesreaktion där syrets högre affinitet till Al än till Si leder till att Si lämnar aluminiumsilikatet och går till siliciden orskat av att Al lämnar siliciden och suggs upp av oxidfasen. Denna utbytesreaktion bidrar även till en förbättrad sintringsbarhet hos kompositmaterialet. Det slutliga

materialet innehåller väsentligen en Al - utarmad  $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ , där oxidfasen i allt väsentligt innehåller  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Det normala tillverkningsförfarandet är att molybden, kisel  
5 och aluminium i pulverform blandas och antändes, normalt  
under skyddsgasatmosfär. Detta ger en kaka av materialet  
 $\text{Mo}(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_2$ , där y är större än x i formeln ovan på grund av  
nämnda utbytesreaktion. Reaktionen är exotermisk. Därefter  
krossas kakan och finmåles till en partikelstorlek av normalt  
10 1 - 20 mikrometer. Detta pulver blandas med bentonitlera så  
att ett våtkeramiskt material bildas. Materialet extruderas  
och torkas till en stång med det blivande elementets diame-  
ter. Därefter sintras materialet vid en temperatur översti-  
gande ingående komponenters smälttemperatur.

15 Det föreligger dock ett problem med element av föreliggande  
slag. Detta problem är att den oxid som bildas på elementets  
yta, nämligen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ibland skalar, dvs lossnar från element-  
ytan, vid cyklisk drift.

20 En skalande oxid ger ett sämre skydd mot fortsatt oxidation  
av aluminium som snabbare utarmas ur elementets ytskikt. En  
skalade oxid kan dessutom förorena den ugn i vilket elementet  
är monterat med risk för att prestanda och utssende hos vär-  
mebehandlade produkter i ugnar med dylika element kraftigt  
25 försämrats. Detta begränsar således användandet av dylika  
element i värmningsprocesser.

Föreliggande uppfinning löser detta problem.

30 Föreliggande uppfinning hänför sig således till ett förfaran-  
de för tillverkning av ett värmeelement väsentligen bestående  
av molybdensilicidtyp och legeringar av detta grundmaterial,

och utmärkes av, att ett material väsentligen innehållande  $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  och  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tillverkas genom att en molybdenalumino-silicid ( $\text{Mo}(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_2$ ) blandas med  $\text{SiO}_2$ , där  $\text{SiO}_2$  har en renhetsgrad av åtminstone 98 %.

5 Vidare hänför sig uppfinningen till ett värmeelement av det slag och med de huvudsakliga särdrag som anges i patentkravet 5.

10 Nedan beskrives uppfinningen närmare.

Föreliggande tillverkningsförfarande av ett värmeelement väsentligen bestående av molybdensilicidtyp och legeringar av detta grundmaterial sker ett pulver väsentligen innehållande  
15  $\text{Mo}(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_2$  blandas med  $\text{SiO}_2$  med en hög reningsgrad. Ren kiseldioxid har en smälttemperatur av ungefär 1700 °C. Vid användandet av  $\text{SiO}_2$  medför dock nämnda utbytesreaktion mellan Si i oxiden och Al i siliciden att materialet sintrar väl till ett tätt material med hög densitet.

20 Nämnda  $\text{SiO}_2$  kan föreligga som ren  $\text{SiO}_2$  eller som aluminiumsilikater med hög renhet. Emellertid kan  $\text{SiO}_2$  ingå i silikater, där övriga ämnen i silikatet har sådana egenskaper att molybdensilicid inte kan legeras med ämnet eller ämnena ifråga och  
25 sådana egenskaper att molybdensilicidens kristallgitters symmetri bibehålles. Exempel på tänkbara material är mullit och sillimanit.

30 Genom uppfinningen ersätts således bentonitleran med kiseldioxid, varigenom föroreningar i bentonitleran, såsom Mg, Ca, Fe, Na och K inte överföres till elementet, varigenom den negativa inverkan på elementets funktion som föroreningarna har elimineras.

Det är möjligt att delvis substituera molybden med Rh eller W i materialet  $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  utan att kristallgittrets symmetri förändras.

5

Det har överraskande visat sig att vid låga föroreningshalter erhålls en oxid som inte skalar efter cyklisk drift mellan rumstemperatur och hög temperatur, exempelvis 1500 °C.

10 Enligt en utföringsform bringas x bringas ligga i intervallet 0.4 - 0.6.

Enligt ytterligare ett föredraget utförande bringas x ligga i intervallet 0.45 - 0.55.

15

Föreliggande uppfinning löser således det inledningsvis nämnda problemet och medför att föreliggande element med fördel kan användas i ugnar utan att påverka det material som behandlas i ugnen.

20

Föreliggande uppfinning skall inte anses begränsad till ovan angivna utföringsformer utan kan varieras inom dess av bifogade patentkrav angivna ram.

25

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30

## Patentkrav.

1. Förfarande för tillverkning av ett värmeelement  
väsentligen bestående av molybdensilicidtyp och legeringar av  
5 detta grundmaterial, k ä n n e t e c k n a t a v, att ett  
material väsentligen innehållande  $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  och  $\text{Al}_2\text{O}_3$  till-  
verkas genom att en molybdenaluminosilicid ( $\text{Mo}(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_2$ )  
blandas med  $\text{SiO}_2$ , där  $\text{SiO}_2$  har en renhetsgrad av åtminstone 98  
%.
- 10 2. Förfarande enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a t a v,  
att nämnda  $\text{SiO}_2$  ingår i silikater, där övriga ämnen i silika-  
tet har sådana egenskaper att molybdensilicid inte kan lege-  
ras med ämnet eller ämnena ifråga sådana egenskaper att mo-  
15 lybdensilicidens kristallgitters symmetri bibehålles.
3. Förfarande enligt krav 1 eller 2, k ä n n e t e c k -  
n a t a v, att x bringas ligga i intervallet 0.4 - 0.6.
- 20 4. Förfarande enligt krav 1 eller 2, k ä n n e t e c k -  
n a t a v, att x bringas ligga i intervallet 0.45 - 0.55.
5. Förfarande enligt krav 1, 2, 3 eller 4, k ä n n e -  
t e c k n a t a v, att molybden delvis substitueras av Rh  
25 eller W i materialet  $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ .
6. Elektriskt motståndsvärmeelement väsentligen bestående  
molybdensilicidtyp och legeringar av detta grundmaterial,  
k ä n n e t e c k n a t a v, att det väsentligen består av  
30 materialen  $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  och  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , där vid tillverkningen  $\text{SiO}_2$   
tillförts med en reningsgrad av åtminstone 98 %.
7. Värmeelement enligt krav 5, k ä n n e t e c k n a t a v

att  $x$  ligger i intervallet  $0.4 - 0.6$ .

8. Värmeelement enligt krav 6, k ä n n e t e c k n a t a v, att  $x$  bringas ligga i intervallet  $0.45 - 0.55$ .

5

9. Värmeelement enligt krav 5, 6, 7 eller 8, k ä n n e t e c k n a t a v, att molybden delvis substituerats av Rh eller W i materialet  $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ .



## Sammandrag.

Förfarande för tillverkning av ett värmeelement  
väsentligen bestående av molybdensilicidtyp och legeringar av  
5 detta grundmaterial.

Uppfinningen utmärkes av, att ett material väsentligen inne-  
hållande  $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  och  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tillverkas genom att en molyb-  
denaluminosilicid ( $\text{Mo}(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_2$ ) blandas med  $\text{SiO}_2$ , där  $\text{SiO}_2$   
10 har en renhetsgrad av åtminstone 98 %.

Uppfinningen avser även ett värmeelement.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**